

10/069,625

3

REC'D 29 JUN 2001

PCT/JP01/05130

15.06.01

WIPO PCT

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 6月27日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-192077

出 願 人

Applicant(s):

シチズン時計株式会社

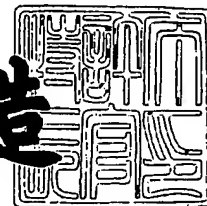
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

2001年 5月31日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3051068

特 2000-192077

【書類名】 特許願

【整理番号】 HY-310P010

【提出日】 平成12年 6月27日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 東京都田無市本町6丁目1番12号 シチズン時計株式会社田無製造所内

【氏名】 直 井 孝 一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都田無市本町6丁目1番12号 シチズン時計株式会社田無製造所内

【氏名】 高 木 昭 徳

【発明者】

【住所又は居所】 東京都田無市本町6丁目1番12号 シチズン時計株式会社田無製造所内

【氏名】 宮 行 男

【発明者】

【住所又は居所】 東京都田無市本町6丁目1番12号 シチズン時計株式会社田無製造所内

【氏名】 田 勢 文 雄

【発明者】

【住所又は居所】 東京都田無市本町6丁目1番12号 シチズン時計株式会社田無製造所内

【氏名】 濱 野 一 己

【特許出願人】

【識別番号】 000001960

【氏名又は名称】 シチズン時計株式会社

【代理人】

【識別番号】 100081994

特2000-192077

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 俊一郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100103218

【弁理士】

【氏名又は名称】 牧 村 浩 次

【選任した代理人】

【識別番号】 100107043

【弁理士】

【氏名又は名称】 高 畑 ちより

【選任した代理人】

【識別番号】 100110917

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 亨

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014535

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明 細 書

【発明の名称】 白色被膜を有する装飾品およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属からなる装飾品用基材と、

該基材表面の少なくとも一部に乾式メッキ法により形成された白色色調のステンレス鋼被膜と  
から構成されてなることを特徴とする白色被膜を有する装飾品。

【請求項2】

非鉄金属からなる装飾品用基材と、

該基材の表面に形成された下地メッキ被膜と、

該下地メッキ被膜表面の少なくとも一部に乾式メッキ法により形成された白色色調のステンレス鋼被膜と  
から構成されてなることを特徴とする白色被膜を有する装飾品。

【請求項3】

前記装飾品用基材が、タングステンカーバイトまたはタンタルカーバイトからなることを特徴とする請求項1に記載の白色被膜を有する装飾品。

【請求項4】

前記装飾品用基材が、銅、銅合金、アルミニウム、アルミニウム合金、亜鉛、亜鉛合金、マグネシウムおよびマグネシウム合金からなる群から選ばれる少なくとも1種類の非鉄金属からなることを特徴とする請求項2に記載の白色被膜を有する装飾品。

【請求項5】

前記下地メッキ被膜が、湿式メッキ法により形成された少なくとも1層のメッキ被膜と、乾式メッキ法により形成された少なくとも1層のメッキ被膜との多層構造であることを特徴とする請求項2に記載の白色被膜を有する装飾品。

【請求項6】

前記下地メッキ被膜が、湿式メッキ法により形成された、金、銅、ニッケル、クロム、錫、パラジウム、ニッケル-リン合金、ニッケル-リン合金以外のニッ

ケル合金、銅-錫-パラジウム合金、銅-錫-パラジウム合金以外の銅合金、銅-錫-パラジウム合金以外の錫合金、および銅-錫-パラジウム合金以外のパラジウム合金からなる群から選ばれる少なくとも1種類の金属からなる被膜であることを特徴とする請求項2または5に記載の白色被膜を有する装飾品。

【請求項7】

前記下地メッキ被膜であるニッケル-リン合金メッキ被膜が、時効硬化処理が施された硬質被膜であることを特徴とする請求項6に記載の白色被膜を有する装飾品。

【請求項8】

前記下地メッキ被膜が、湿式メッキ法により形成された、金、銅、クロム、錫、パラジウム、銅-錫-パラジウム合金、銅-錫-パラジウム合金以外の銅合金、銅-錫-パラジウム合金以外の錫合金、および銅-錫-パラジウム合金以外のパラジウム合金からなる群から選ばれる少なくとも1種類の、ニッケルを含まない金属からなる被膜であることを特徴とする請求項2または5に記載の白色被膜を有する装飾品。

【請求項9】

前記下地メッキ被膜が、乾式メッキ法により形成された、炭化チタン、炭化ジルコニウムまたは炭化タンタルからなる被膜であることを特徴とする請求項2または5に記載の白色被膜を有する装飾品。

【請求項10】

前記下地メッキ被膜全体の厚さが0.2～30 $\mu$ mの範囲内にあることを特徴とする請求項2、5～9のいずれかに記載の白色被膜を有する装飾品。

【請求項11】

前記白色色調のステンレス鋼被膜が、炭素0.01～0.12容量%、シリコン0.1～1.0容量%、マンガン1.0～2.5容量%、ニッケル8～22容量%、クロム15～26容量%の組成を有するオーステナイト系ステンレス鋼からなることを特徴とする請求項1または2に記載の白色被膜を有する装飾品。

【請求項12】

前記白色色調のステンレス鋼被膜が、炭素0.01～0.12容量%、シリコ

ン0.1～1.0容量%、マンガン1.0～2.5容量%、クロム14～20容量%、モリブデン0.4～2.5容量%の組成を有するニッケルを含まないフェライト系ステンレス鋼からなることを特徴とする請求項1または2に記載の白色被膜を有する装飾品。

【請求項13】

前記白色色調のステンレス鋼被膜が、乾式メッキ法であるスパッタリング法、アーク法またはイオンプレーティング法により形成されていることを特徴とする請求項1、2、11および12のいずれかに記載の白色被膜を有する装飾品。

【請求項14】

前記ステンレス鋼被膜の厚みが0.1～2.0 $\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載の白色被膜を有する装飾品。

【請求項15】

前記基材表面もしくは下地メッキ被膜表面に、乾式メッキ法により形成された白色色調のステンレス鋼被膜の他に、該ステンレス被膜と色調の異なる少なくとも1つのメッキ被膜が乾式メッキ法により形成されていることを特徴とする請求項1～14のいずれかに記載の白色被膜を有する装飾品。

【請求項16】

前記ステンレス鋼被膜と異なるメッキ被膜が、金、金合金、窒化チタンまたは窒化ジルコニウムからなる少なくとも1種類の被膜であることを特徴とする請求項15に記載の白色被膜を有する装飾品。

【請求項17】

金属の機械加工により装飾品用基材を形成する工程と、  
該基材表面を洗浄・脱脂する工程と、  
該基材を、スパッタリング装置、アーク装置およびイオンプレーティング装置から選ばれる少なくとも1つの乾式メッキ装置内に取り付け、アルゴンガス雰囲気中で該基材表面をボンバードクリーニングする工程と、  
該基材表面に白色色調のステンレス鋼被膜を乾式メッキ法により形成する工程と  
を含むことを特徴とする白色被膜を有する装飾品の製造方法。

【請求項18】

非鉄金属の機械加工により装飾品用基材を形成する工程と、

該基材表面を洗浄・脱脂する工程と、

該基材の表面に、湿式メッキ法または乾式メッキ法で下地メッキ被膜を形成する工程と、

該下地メッキ被膜を有する基材を、スパッタリング装置、アーク装置およびイオンプレーティング装置から選ばれる少なくとも1つの乾式メッキ装置内に取り付け、アルゴンガス雰囲気中で該基材表面に形成されている下地メッキ被膜表面をボンバードクリーニングする工程と、

前記下地メッキ被膜表面に白色色調のステンレス鋼被膜を乾式メッキ法により形成する工程と

を含むことを特徴とする白色被膜を有する装飾品の製造方法。

【請求項19】

前記装飾品用基材の形成に用いられる金属が、タングステンカーバイトまたはタンタルカーバイトであることを特徴とする請求項17に記載の白色被膜を有する装飾品の製造方法。

【請求項20】

前記装飾品用基材の形成に用いられる非鉄金属が、銅、銅合金、アルミニウム、アルミニウム合金、亜鉛、亜鉛合金、マグネシウムおよびマグネシウム合金からなる群から選ばれる少なくとも1種類の非鉄金属であることを特徴とする請求項18に記載の白色被膜を有する装飾品の製造方法。

【請求項21】

前記下地メッキ被膜が、前記基材表面に湿式メッキ法により形成された少なくとも1層のメッキ被膜と、該メッキ被膜表面に乾式メッキ法により形成された少なくとも1層のメッキ被膜とからなる多層構造の被膜であることを特徴とする請求項18に記載の白色被膜を有する装飾品の製造方法。

【請求項22】

前記下地メッキ被膜として、金、銅、ニッケル、クロム、錫、パラジウム、ニッケル-リン合金、ニッケル-リン合金以外のニッケル合金、銅-錫-パラジウ

ム合金、銅-錫-パラジウム合金以外の銅合金、銅-錫-パラジウム合金以外の錫合金、および銅-錫-パラジウム合金以外のパラジウム合金からなる群から選ばれる少なくとも1種類の金属からなる被膜を湿式メッキ法により形成することを特徴とする請求項18または21に記載の白色被膜を有する装飾品の製造方法。

【請求項23】

前記下地メッキ被膜であるニッケル-リン合金メッキ被膜に、200～450℃で20～60分間の時効硬化処理を施し、ニッケル-リン合金メッキ被膜を硬化させることを特徴とする請求項22に記載の白色被膜を有する装飾品の製造方法。

【請求項24】

前記下地メッキ被膜として、金、銅、クロム、錫、パラジウム、銅-錫-パラジウム合金、銅-錫-パラジウム合金以外の銅合金、銅-錫-パラジウム合金以外の錫合金、および銅-錫-パラジウム合金以外のパラジウム合金からなる群から選ばれる少なくとも1種類の、ニッケルを含まない金属からなる被膜を湿式メッキ法により形成することを特徴とする請求項18または21に記載の白色被膜を有する装飾品の製造方法。

【請求項25】

前記下地メッキ被膜として、炭化チタン、炭化ジルコニウムまたは炭化タンタルからなる被膜を乾式メッキ法により形成することを特徴とする請求項18または21に記載の装飾品の製造方法。

【請求項26】

前記下地メッキ被膜全体の厚さが0.2～30μmの範囲内にあることを特徴とする請求項18、20～25のいずれかに記載の白色被膜を有する装飾品。

【請求項27】

前記白色色調のステンレス鋼被膜として、炭素0.01～0.12容量%、シリコン0.1～1.0容量%、マンガン1.0～2.5容量%、ニッケル8～22容量%、クロム15～26容量%の組成を有するオーステナイト系ステンレス鋼からなる被膜を、スパッタリング法、アーク法またはイオンプレーティング法



により形成することを特徴とする請求項17または18に記載の白色被膜を有する装飾品の製造方法。

【請求項28】

前記白色色調のステンレス鋼被膜として、炭素0.01～0.12容量%、シリコン0.1～1.0容量%、マンガン1.0～2.5容量%、クロム14～20容量%、モリブデン0.4～2.5容量%の組成を有するニッケルを含まないフェライト系ステンレス鋼からなる被膜を、スパッタリング法、アーク法またはイオンプレーティング法により形成することを特徴とする請求項17または18に記載の白色被膜を有する装飾品の製造方法。

【請求項29】

前記基材表面もしくは下地メッキ被膜表面に、白色色調のステンレス鋼被膜を形成した後、該ステンレス鋼被膜表面の一部にマスク処理を施し、該ステンレス鋼被膜およびマスク表面にステンレス鋼被膜と色調の異なるメッキ被膜を乾式メッキ法で形成し、その後、前記マスクおよびマスクの上のメッキ被膜を除去する工程を少なくとも1回行なうことにより、白色色調のステンレス鋼被膜と、該ステンレス鋼被膜と色調の異なる少なくとも1つのメッキ被膜とを最外層メッキ被膜として得ることを特徴とする請求項17～28のいずれかに記載の白色被膜を有する装飾品の製造方法。

【請求項30】

前記ステンレス鋼被膜と色調の異なるメッキ被膜として、金、金合金、窒化チタン、窒化ハフニウムまたは窒化ジルコニウムから選ばれる金属からなる少なくとも1種類の被膜を、スパッタリング法、アーク法およびイオンプレーティング法から選ばれる少なくとも1つの乾式メッキ法により形成することを特徴とする請求項29に記載の白色被膜を有する装飾品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】

本発明は、白色被膜を有する装飾品およびその製造方法に関し、さらに詳しくは、特に耐食性の悪い金属またはその合金からなる装飾品表面に、安価で長期耐

食性に優れる白色色調のステンレス鋼被膜を有する低価格品の装飾品、およびその製造方法に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】

従来、装飾品である時計、ネックレス、ペンダント、ブローチ等は、加工性、材料価格等により銅合金が多く使用されている。

しかしながら、この銅合金を素材として調製された装飾品は、耐食性が悪いため基材表面に湿式メッキ法によりメッキ被膜が施されているのが現状である。このメッキ被膜は、通常、下地メッキ被膜として湿式メッキ法により形成されるニッケルメッキ被膜と、その被膜表面に湿式メッキ法により形成される最外層メッキ被膜とからなっている、この最外層メッキ被膜は、最外層を金色にする場合、ニッケルメッキ被膜表面に金メッキ被膜が湿式メッキ法により形成され、また最外層を白色にする場合、ニッケルメッキ被膜表面にパラジウムメッキ被膜、パラジウム合金メッキ被膜またはロジウムメッキ被膜などが湿式メッキ法により形成されている。また、これらのメッキ被膜の厚みは、1～5 $\mu$ mの範囲で形成されるのが一般的である。

【0003】

しかしながら、上記のような装飾品においては、耐食性を得るため高価な貴金属を含むメッキ被膜を最外層メッキ被膜として形成しているため、装飾品の価格が高くなるという、コスト面での問題がある。したがって、低価格品の装飾品では、最外層メッキ被膜が薄くなり、長期間における耐食性が問題となる。しかも、低価格品の装飾品の製造に際し、安定した薄い最外層メッキ被膜を得るため、貴金属メッキ浴の維持管理が作業上の大きな問題となっている。さらには、安定した色調の最外層メッキ被膜を得るためには、作業者の熟練度も問題となっている。また、ステンレス鋼特有の白色色調の最外層メッキ膜を有する安価な装飾品は得られていない。

【0004】

したがって、金属（合金を含む）特に耐食性の悪い金属からなる装飾品表面に、安価で長期耐食性に優れる白色色調のステンレス鋼被膜を有する低価格品の装

飾品、およびその製造方法の出現が望まれている。

【0005】

【発明の目的】

本発明は、上記のような従来技術に伴う問題を解決しようとするものであって、金属（合金を含む）特に耐食性の悪い金属からなる装飾品表面に、安価で長期耐食性に優れる白色色調のステンレス鋼被膜を有する低価格品の装飾品、およびその製造方法を提供することを目的としている。

【0006】

【発明の概要】

本発明に係る第1の白色被膜を有する装飾品は、  
金属からなる装飾品用基材と、  
該基材表面の少なくとも一部に乾式メッキ法により形成された白色色調のステンレス鋼被膜と  
から構成されてなることを特徴としている。

【0007】

前記装飾品用基材は、通常、タングステンカーバイドまたはタンタルカーバイドからなる。

また、本発明に係る第2の白色被膜を有する装飾品は、  
非鉄金属からなる装飾品用基材と、  
該基材の表面に形成された下地メッキ被膜と、  
該下地メッキ被膜表面の少なくとも一部に乾式メッキ法により形成された白色色調のステンレス鋼被膜と  
から構成されてなることを特徴としている。

【0008】

前記装飾品用基材は、通常、銅、銅合金、アルミニウム、アルミニウム合金、亜鉛、亜鉛合金、マグネシウムおよびマグネシウム合金からなる群から選ばれる少なくとも1種類の非鉄金属からなる。

前記下地メッキ被膜は、湿式メッキ法により形成された少なくとも1層のメッキ被膜と、乾式メッキ法により形成された少なくとも1層のメッキ被膜との多層

構造にすることができる。

【0009】

前記下地メッキ被膜は、湿式メッキ法により形成された、金、銅、ニッケル、クロム、錫、パラジウム、ニッケル-リン合金、ニッケル-リン合金以外のニッケル合金、銅-錫-パラジウム合金、銅-錫-パラジウム合金以外の銅合金、銅-錫-パラジウム合金以外の錫合金、および銅-錫-パラジウム合金以外のパラジウム合金からなる群から選ばれる少なくとも1種類の金属からなる被膜であることが望ましい。前記下地メッキ被膜としてのニッケル-リン合金メッキ被膜は、時効硬化処理が施された硬質被膜であることが好ましい。

【0010】

また、ニッケルアレルギー防止の面からは、ニッケルレスの下地メッキ被膜が好ましい。このような下地メッキ被膜としては、湿式メッキ法により形成された、金、銅、クロム、錫、パラジウム、銅-錫-パラジウム合金、銅-錫-パラジウム合金以外の銅合金、銅-錫-パラジウム合金以外の錫合金、および銅-錫-パラジウム合金以外のパラジウム合金からなる群から選ばれる少なくとも1種類の、ニッケルを含まない金属からなる被膜が望ましい。

【0011】

前記下地メッキ被膜としては、乾式メッキ法により形成された、炭化チタン、炭化ジルコニウムまたは炭化タンタルからなる被膜が好ましい。

前記下地メッキ被膜全体の厚さは、通常、0.2～30 $\mu$ mの範囲内にある。

本発明に係る第1および第2の白色被膜を有する装飾品において、前記白色色調のステンレス鋼被膜は、オーステナイト系ステンレス鋼、中でも、炭素0.01～0.12容量%、シリコン0.1～1.0容量%、マンガン1.0～2.5容量%、ニッケル8～22容量%、クロム15～26容量%の組成を有するオーステナイト系ステンレス鋼からなっていることが好ましい。

【0012】

また、ニッケルアレルギー防止の面からは、ニッケルレスの白色色調のステンレス鋼被膜が好ましい。このような白色色調のステンレス鋼被膜としては、ニッケルレスのフェライト系ステンレス鋼、中でも、炭素0.01～0.12容量%

、シリコン0.1～1.0容量%、マンガン1.0～2.5容量%、クロム14～20容量%、モリブデン0.4～2.5容量%の組成を有するニッケルを含まないフェライト系ステンレス鋼からなる被膜が望ましい。

【0013】

前記白色色調のステンレス鋼被膜は、乾式メッキ法であるスパッタリング法、アーク法またはイオンプレーティング法により形成されている。

本発明に係る第1もしくは第2の白色被膜を有する装飾品において、前記基材表面もしくは下地メッキ被膜表面に、乾式メッキ法により形成された白色色調のステンレス鋼被膜の他に、該ステンレス鋼被膜と色調の異なる少なくとも1つのメッキ被膜が乾式メッキ法により形成されていてもよい。

【0014】

前記ステンレス鋼被膜と異なるメッキ被膜としては、金、金合金、窒化チタンまたは窒化ジルコニウムからなる少なくとも1種類の被膜であることが望ましい。

本発明に係る白色被膜を有する装飾品の第1の製造方法は、

金属（合金を含む）の機械加工により装飾品用基材を形成する工程と、

該基材表面を洗浄・脱脂する工程と、

該基材を、スパッタリング装置、アーク装置およびイオンプレーティング装置から選ばれる少なくとも1つの乾式メッキ装置内に取り付け、アルゴンガス雰囲気中で該基材表面をボンバードクリーニングする工程と、

該基材表面に白色色調のステンレス鋼被膜を乾式メッキ法により形成する工程と

を含むことを特徴としている。

【0015】

前記装飾品用基材の形成に用いられる金属は、通常、タングステンカーバイドまたはタンタルカーバイドである。

また、本発明に係る白色被膜を有する装飾品の第2の製造方法は、

非鉄金属（合金を含む）の機械加工により装飾品用基材を形成する工程と、

該基材表面を洗浄・脱脂する工程と、

該基材の表面に、湿式メッキ法または乾式メッキ法で下地メッキ被膜を形成する工程と、

該下地メッキ被膜を有する基材を、スパッタリング装置、アーク装置およびイオンプレーティング装置から選ばれる少なくとも1つの乾式メッキ装置内に取り付け、アルゴンガス雰囲気中で該基材表面に形成されている下地メッキ被膜表面をボンバードクリーニングする工程と、

前記下地メッキ被膜表面に白色色調のステンレス鋼被膜を乾式メッキ法により形成する工程と

を含むことを特徴としている。

【0016】

前記装飾品用基材の形成に用いられる非鉄金属は、通常、銅、銅合金、アルミニウム、アルミニウム合金、亜鉛、亜鉛合金、マグネシウムおよびマグネシウム合金からなる群から選ばれる少なくとも1種類の非鉄金属である。

前記下地メッキ被膜は、前記基材表面に湿式メッキ法により形成された少なくとも1層のメッキ被膜と、該メッキ被膜表面に乾式メッキ法により形成された少なくとも1層のメッキ被膜とからなる多層構造の被膜であってもよい。

【0017】

前記下地メッキ被膜として、金、銅、ニッケル、クロム、錫、パラジウム、ニッケル-リン合金、ニッケル-リン合金以外のニッケル合金、銅-錫-パラジウム合金、銅-錫-パラジウム合金以外の銅合金、銅-錫-パラジウム合金以外の錫合金、および銅-錫-パラジウム合金以外のパラジウム合金からなる群から選ばれる少なくとも1種類の金属からなる被膜を湿式メッキ法により形成することが望ましい。

【0018】

前記下地メッキ被膜がニッケル-リン合金メッキ被膜である場合には、このニッケル-リン合金メッキ被膜に、200～450℃で20～60分間の時効硬化処理を施し、ニッケル-リン合金メッキ被膜を硬質化させることが好ましい。

また、ニッケルアレルギー防止の面からは、前記下地メッキ被膜として、金、銅、クロム、錫、パラジウム、銅-錫-パラジウム合金、銅-錫-パラジウム合

金以外の銅合金、銅-錫-パラジウム合金以外の錫合金、および銅-錫-パラジウム合金以外のパラジウム合金からなる群から選ばれる少なくとも1種類の、ニッケルを含まない金属からなる被膜を湿式メッキ法により形成することが望ましい。

【0019】

前記下地メッキ被膜としては、炭化チタン、炭化ジルコニウムまたは炭化タンタルからなる被膜を乾式メッキ法により形成することが好ましい。

前記下地メッキ被膜全体の厚さは、通常、0.2～30 $\mu$ mの範囲内にある。

本発明に係る白色被膜を有する装飾品の第1および第2の製造方法では、前記白色色調のステンレス鋼被膜として、オーステナイト系ステンレス鋼、中でも、炭素0.01～0.12容量%、シリコン0.1～1.0容量%、マンガン1.0～2.5容量%、ニッケル8～22容量%、クロム15～26容量%の組成を有するオーステナイト系ステンレス鋼からなる被膜を、スパッタリング法、アーク法またはイオンプレーティング法により形成することが好ましい。

【0020】

また、ニッケルアレルギー防止の面からは、ニッケルレスの白色色調のステンレス鋼被膜が好ましい。このような白色色調のステンレス鋼被膜として、ニッケルレスのフェライト系ステンレス鋼、中でも、炭素0.01～0.12容量%、シリコン0.1～1.0容量%、マンガン1.0～2.5容量%、クロム14～20容量%、モリブデン0.4～2.5容量%の組成を有するニッケルを含まないフェライト系ステンレス鋼からなる被膜を、スパッタリング法、アーク法またはイオンプレーティング法により形成することが望ましい。

【0021】

本発明に係る白色被膜を有する装飾品の第1もしくは第2の製造方法では、前記基材表面もしくは下地メッキ被膜表面に、白色色調のステンレス鋼被膜を形成した後、該ステンレス鋼被膜表面の一部にマスキング処理を施し、該ステンレス鋼被膜およびマスク表面にステンレス鋼被膜と色調の異なるメッキ被膜を乾式メッキ法で形成し、その後、前記マスクおよびマスクの上のメッキ被膜を除去する工程を少なくとも1回行なうことにより、白色色調のステンレス鋼被膜と、該ス

ステンレス鋼被膜と色調の異なる少なくとも1つのメッキ被膜とを最外層メッキ被膜（仕上げメッキ被膜）として得ることができる。

【0022】

前記ステンレス鋼被膜と色調の異なるメッキ被膜として、金、金合金、窒化チタン、窒化ハフニウムまたは窒化ジルコニウムから選ばれる金属からなる少なくとも1種類の被膜を、スパッタリング法、アーク法およびイオンプレーティング法から選ばれる少なくとも1つの乾式メッキ法により形成することが望ましい。

【0023】

【発明の具体的説明】

以下、本発明に係る白色被膜を有する装飾品およびその製造方法について具体的に説明する。

本発明に係る第1の白色被膜を有する装飾品は、装飾品用基材と、最外層被膜（仕上げメッキ被膜）として白色色調のステンレス鋼被膜とから構成されている。

【0024】

また、本発明に係る第2の白色被膜を有する装飾品は、装飾品用基材と、下地メッキ被膜と、最外層被膜（仕上げメッキ被膜）として白色色調のステンレス鋼被膜とから構成されている。

本発明に係る白色被膜を有する装飾品の第1の製造方法は、上記の本発明に係る第1の白色被膜を有する装飾品を製造する方法であり、本発明に係る白色被膜を有する装飾品の第2の製造方法は、上記の本発明に係る第2の白色被膜を有する装飾品を製造する方法である。

【0025】

本発明においては、最外層被膜の全面がステンレス鋼被膜で形成されている場合と、最外層被膜表面の一部にステンレス鋼被膜、他の部分には、このステンレス鋼被膜と異なる色調のメッキ被膜が1種または2種以上形成されている場合とがある。

装飾品用基材

本発明に係る第1の白色被膜を有する装飾品で用いられる装飾品用基材は、通



常、タングステンカーバイトまたはタンタルカーバイトから形成される基材である。

【0026】

また、本発明に係る第2の白色被膜を有する装飾品で用いられる装飾品用基材は、通常、銅、銅合金、アルミニウム、アルミニウム合金、亜鉛、亜鉛合金、マグネシウムおよびマグネシウム合金からなる群から選ばれる少なくとも1種類の非鉄金属から形成される基材である。

これらの装飾品用基材は、上記の金属あるいは非鉄金属から従来公知の機械加工により調製される。

【0027】

本発明における装飾品（部品も含む）としては、たとえば腕時計ケース、腕時計バンド、腕時計のリユーズ、腕時計の裏蓋、ベルトのバックル、指輪、ネックレス、ブレスレット、イヤリング、ペンダント、ブローチ、カフスボタン、ネクタイ止め、バッジ、メダル、眼鏡などが挙げられる。

本発明に係る第1の白色被膜を有する装飾品では、装飾品用基材表面に、白色色調のステンレス鋼被膜が直接乾式メッキ法により形成されている。また、本発明に係る第2の白色被膜を有する装飾品では、装飾品用基材表面に形成された下地メッキ被膜の表面に、白色色調のステンレス鋼被膜が乾式メッキ法により形成されている。

【0028】

本発明においては、装飾品用基材の表面にステンレス鋼被膜あるいは下地メッキ被膜を形成する前に、予め装飾品用基材表面を従来公知の有機溶剤等で洗浄・脱脂しておくことが好ましい。

下地メッキ被膜

本発明に係る第2の白色被膜を有する装飾品を構成している下地メッキ被膜は、湿式メッキ法または乾式メッキ法により形成されるメッキ被膜である。また、下地メッキ被膜は、湿式メッキ法により形成された少なくとも1層のメッキ被膜と、乾式メッキ法により形成された少なくとも1層のメッキ被膜とからなる2層以上の多層構造であってもよい。

【0029】

たとえば、金メッキ被膜（フラッシュメッキ）と、乾式メッキ法により形成したチタンメッキ被膜とからなる2層構造の下地メッキ被膜；

湿式メッキ法により形成した銅メッキ被膜と、湿式メッキ法により形成した銅－錫メッキ被膜と、乾式メッキ法により形成した炭化チタンメッキ被膜とからなる3層構造の下地メッキ被膜；

パラジウムメッキ被膜（フラッシュメッキ）と、乾式メッキ法により形成したチタンメッキ被膜と、乾式メッキ法により形成した炭化チタンメッキ被膜とからなる3層構造の下地メッキ被膜などが挙げられる。

【0030】

また、下地メッキ被膜は、装飾品用基材表面に湿式メッキ法により形成されたメッキ被膜を2層以上有する被膜であってもよい。

たとえば、ニッケルストライクメッキ被膜（フラッシュメッキ）と、ニッケルメッキ被膜とからなる2層構造の下地メッキ被膜；

ニッケルメッキ被膜と、ニッケルーリン合金メッキ被膜とからなる2層構造の下地メッキ被膜；

銅メッキ被膜と、銅－錫－パラジウム合金メッキ被膜とからなる2層構造の下地メッキ被膜、

銅－錫合金メッキ被膜と、銅－錫－パラジウム合金メッキ被膜とからなる2層構造の下地メッキ被膜；

銅－錫合金メッキ被膜と、銅－錫－パラジウム合金メッキ被膜と、金メッキ被膜（フラッシュメッキ）とからなる3層構造の下地メッキ被膜；

ニッケルメッキ被膜と、ニッケルーリン合金メッキ被膜と、パラジウム－ニッケル合金メッキ被膜とからなる3層構造の下地メッキ被膜；

ニッケルストライクメッキ被膜（フラッシュメッキ）とニッケルメッキ被膜とニッケルーリン合金メッキ被膜とパラジウム－ニッケル合金メッキ被膜（フラッシュメッキ）とからなる4層構造の下地メッキ被膜；

銅メッキ被膜と銅－錫合金メッキ被膜と銅－錫－パラジウム合金メッキ被膜とパラジウムメッキ被膜（フラッシュメッキ）とからなる4層構造の下地メッキ被

膜などが挙げられる。

【0031】

下地メッキ被膜全体の厚さは、通常、 $0.2 \sim 30 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $5 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲内にある。

上記の湿式メッキ法により形成される下地メッキ被膜としては、具体的には、金、銅、ニッケル、クロム、錫、パラジウム、ニッケル-リン合金、ニッケル-リン合金以外のニッケル合金、銅-錫-パラジウム合金、銅-錫-パラジウム合金以外の銅合金、銅-錫-パラジウム合金以外の錫合金、および銅-錫-パラジウム合金以外のパラジウム合金からなる群から選ばれる少なくとも1種類の金属からなるメッキ被膜が望ましい。ニッケル-リン合金メッキ被膜は、時効硬化処理が施された硬質被膜であることが好ましい。

【0032】

また、ニッケルアレルギー防止の面からは、湿式メッキ法により形成されるニッケルレスの下地メッキ被膜が好ましい。具体的には、金、銅、クロム、錫、パラジウム、銅-錫-パラジウム合金、銅-錫-パラジウム合金以外の銅合金、銅-錫-パラジウム合金以外の錫合金、および銅-錫-パラジウム合金以外のパラジウム合金からなる群から選ばれる少なくとも1種類の、ニッケルを含まない金属からなるメッキ被膜が望ましい。

【0033】

下地メッキ被膜、たとえばニッケルメッキ被膜は、装飾品用基材表面に湿式メッキ法によって形成されるが、具体的には、ニッケル金属イオンを含むメッキ液を用いて形成することができる。

本発明におけるニッケルメッキ被膜の態様としては、たとえば以下のような態様が挙げられる。

【0034】

<第1の態様>

本発明におけるニッケルメッキ被膜の第1の態様として、上記基材表面に、硫酸ニッケル ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )  $150 \sim 400 \text{ g/l}$ 、最も好ましくは $250 \sim 300 \text{ g/l}$ 、塩化ニッケル ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )  $20 \sim 60 \text{ g/l}$ 、最

も好ましくは40～50g/l、ホウ酸( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )10～50g/l、最も好ましくは30～40g/l、および光沢剤[たとえばエバラユージライト社製の光沢剤#61(標準添加量0.5ml/l)、#62(標準添加量4ml/l)、#63(標準添加量10ml/l)などの市販品]を含有してなる光沢ニッケルメッキ液(ワット浴)中で電気メッキして形成された光沢ニッケルメッキ被膜が挙げられる。

【0035】

このメッキ液は、pHが4.0～4.5、好ましくは4.0～4.3の酸性溶液である。このニッケルメッキ被膜は、上記のようなメッキ液を用い、浴温40～50℃、電流密度(Dk)1～3A/dm<sup>2</sup>の条件で電気メッキを行なうことにより形成することができる。

<第2の態様>

本発明におけるニッケルメッキ被膜の第2の態様として、上記基材表面に、硫酸ニッケル( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )150～400g/l、最も好ましくは250～300g/l、塩化ニッケル( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )20～60g/l、最も好ましくは40～50g/l、ホウ酸( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )10～50g/l、最も好ましくは30～40g/l、および半光沢剤[たとえば日鉱メタル社製の半光沢剤レベノンA(標準添加量5ml/l)などの市販品]を含有してなる半光沢ニッケルメッキ液中で電気メッキして形成された半光沢ニッケルメッキ被膜が挙げられる。

【0036】

このメッキ液は、pHが4.0～4.5、好ましくは4.0～4.3の酸性溶液である。このニッケルメッキ被膜は、上記のようなメッキ液を用い、浴温40～50℃、電流密度(Dk)1～3A/dm<sup>2</sup>の条件で電気メッキを行なうことにより形成することができる。

<第3の態様>

本発明におけるニッケルメッキ被膜の第3の態様として、上記基材表面に、塩化ニッケル( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )150～300g/l、最も好ましくは200～250g/l、および塩酸(HCl)100～150g/l、最も好ましく

は $125 \pm 10 \text{ g/l}$ を含有してなるニッケルストライクメッキ液中で電気メッキして形成されたニッケルメッキ被膜が挙げられる。

【0037】

このメッキ液は、pHが1.0未満の酸性溶液である。このニッケルメッキ被膜は、上記のようなメッキ液を用い、浴温 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 、電流密度(Dk)  $3 \sim 5 \text{ A/dm}^2$ の条件で電気メッキを行なうことにより形成することができる。

また、下地メッキ被膜がニッケル-リン合金メッキ被膜である場合、この被膜は装飾品用基材表面に湿式メッキ法によって形成される。この被膜は、形成時にあってはアモルファスのニッケル-リン合金から形成されているが、後述する時効硬化処理を行なうことにより、結晶質化され硬質被膜になる。この時効硬化処理は、最外層メッキ被膜(仕上げメッキ被膜)形成と同時にあるいは最外層メッキ被膜形成後に行なってもよいし、ニッケル-リン合金メッキ被膜形成後であってイオンプレーティングもしくはスパッタリングによる最外層メッキ被膜形成前にイオンプレーティングもしくはスパッタリング装置内で行なうこともできる。

【0038】

ニッケル-リン合金メッキ被膜中のリン含有量は13~15重量%の範囲内にあることが好ましい。

ニッケル-リン合金メッキ被膜としては、たとえば上記装飾品用基材表面に、硫酸ニッケル( $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )  $100 \sim 200 \text{ g/l}$ 、最も好ましくは $140 \sim 160 \text{ g/l}$ 、水酸化ニッケル $[\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$   $10 \sim 40 \text{ g/l}$ 、最も好ましくは $20 \sim 30 \text{ g/l}$ 、次亜リン酸ナトリウム( $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )  $1 \sim 10 \text{ g/l}$ 、最も好ましくは $4 \sim 6 \text{ g/l}$ 、リン酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )  $50 \sim 90 \text{ ml/l}$ 、最も好ましくは $65 \sim 75 \text{ ml/l}$ 、およびクエン酸ナトリウム  $50 \sim 150 \text{ g/l}$ 、最も好ましくは $90 \sim 110 \text{ g/l}$ を含有してなるメッキ液中で電気メッキして形成されるニッケル-リン合金メッキ被膜などが挙げられる。

【0039】

このメッキ液は、pHが2.8~3.2の酸性溶液である。このニッケル-リン合金メッキ被膜は、上記のようなメッキ液を用い、浴温 $60 \sim 80^\circ\text{C}$ 、電流密

度 (Dk) 1. 0 ~ 3. 0 A / d m<sup>2</sup>、最も好ましくは 2. 0 ± 0. 2 A / d m<sup>2</sup> の条件で電気メッキを行なうことにより形成することができる。

本発明においては、メッキ液中の次亜リン酸濃度、メッキ液を構成するクエン酸ナトリウムの濃度、メッキ液の pH、および電流密度等を上記のように選択することにより、リン含有量が 1 3 ~ 1 5 重量%であるニッケル-リン合金メッキ被膜を形成することができる。

#### 【 0 0 4 0 】

上記次亜リン酸ナトリウムおよびリン酸は、還元剤として用いられ、ニッケル-リン合金メッキ被膜層を構成するリン供給源である。

上記水酸化ニッケルは pH 調整剤として用いられ、クエン酸ナトリウムは錯化剤として用いられる。

上記の乾式メッキ法により形成される下地メッキ被膜としては、具体的には、炭化チタン、炭化ジルコニウムまたは炭化タンタルからなる白色色調のメッキ被膜が好ましい。これらのメッキ被膜を形成する前に、基材または湿式メッキ被膜の表面に、チタンメッキ被膜を乾式メッキ法により形成してもよい。チタンメッキ被膜を形成することにより、このチタンメッキ被膜に隣接する基材と乾式メッキ被膜との密着性、またはこのチタンメッキ被膜に隣接する湿式メッキ被膜と乾式メッキ被膜との密着性が向上する。

#### 【 0 0 4 1 】

乾式メッキ法としては、具体的には、スパッタリング法、アーク法、イオンプレーティング法、イオンビーム等の物理的蒸着法 (PVD)、CVD などが挙げられる。中でも、スパッタリング法、アーク法、イオンプレーティング法が特に好ましく用いられる。

#### 最外層被膜

##### [ステンレス鋼被膜]

本発明に係る第 1 および第 2 の白色被膜を有する装飾品を構成している最外層被膜として、前記装飾品用基材または下地メッキ被膜の表面の少なくとも一部に、白色の色調を有するステンレス鋼被膜が乾式メッキ法により形成されている。

#### 【 0 0 4 2 】

本発明においては、このステンレス鋼被膜を形成する前に、装飾品用基材または下地メッキ被膜を有する装飾品用基材は、スパッタリング装置、アーク装置およびイオンプレーティング装置から選ばれる少なくとも1つの乾式メッキ装置内に取り付けられ、アルゴンガス雰囲気中で上記基材または下地メッキ被膜の表面はボンバードクリーニングされていることが好ましい。

【0043】

白色色調のステンレス鋼被膜は、オーステナイト系ステンレス鋼、中でも、炭素0.01~0.12容量%、シリコン0.1~1.0容量%、マンガン1.0~2.5容量%、ニッケル8~22容量%、クロム15~26容量%の組成を有するオーステナイト系ステンレス鋼からなるメッキ被膜が好ましい。

また、ニッケルアレルギー防止の面からは、ニッケルレスの白色色調のステンレス鋼被膜が好ましい。このような白色色調のステンレス鋼被膜としては、ニッケルレスのフェライト系ステンレス鋼、中でも、炭素0.01~0.12容量%、シリコン0.1~1.0容量%、マンガン1.0~2.5容量%、クロム14~20容量%、モリブデン0.4~2.5容量%の組成を有するニッケルを含まないフェライト系ステンレス鋼からなるメッキ被膜が望ましい。

【0044】

これらのステンレス鋼被膜を形成する前に、基材または下地メッキ被膜の表面に、チタンメッキ被膜を乾式メッキ法により形成してもよい。チタンメッキ被膜を形成することにより、このチタンメッキ被膜に隣接する基材とステンレス鋼被膜との密着性、またはこのチタンメッキ被膜に隣接する下地メッキ被膜とステンレス鋼被膜との密着性が向上する。

【0045】

ステンレス鋼被膜を形成する際に採用される乾式メッキ法としては、スパッタリング法、アーク法、イオンプレーティング法が好ましい。

白色色調のステンレス鋼被膜の厚みは、通常0.1~2.0 $\mu$ m、好ましくは0.2~1.2 $\mu$ m、さらに好ましくは0.3~0.7 $\mu$ mである。

〔ステンレス鋼被膜と色調の異なるメッキ被膜〕

本発明に係る第1もしくは第2の白色被膜を有する装飾品において、装飾品用基

材もしくは下地メッキ被膜の表面に、乾式メッキ法により形成された白色色調のステンレス鋼被膜の他に、このステンレス鋼被膜と色調の異なる少なくとも1つのメッキ被膜が乾式メッキ法により形成されていてもよい。

【0046】

このような白色色調のステンレス鋼被膜と色調の異なるメッキ被膜を最外層被膜として有する装飾品は、たとえば以下のような方法により調製することができる。

まず、装飾品用基材もしくは下地メッキ被膜の表面に、白色色調のステンレス鋼被膜を形成した後、このステンレス鋼被膜表面の一部にマスキング処理を施し、このステンレス鋼被膜およびマスク表面にステンレス鋼被膜と色調の異なるメッキ被膜を乾式メッキ法で形成し、その後、このマスクおよびマスクの上のメッキ被膜を除去する工程を少なくとも1回行なうことにより、白色色調のステンレス鋼被膜と、このステンレス鋼被膜と色調の異なる少なくとも1つのメッキ被膜とからなる、2以上の色調を有する最外層被膜を得ることができる。

【0047】

上記ステンレス鋼被膜と色調の異なるメッキ被膜として、金、金合金、窒化チタンまたは窒化ジルコニウムから選ばれる金属からなる少なくとも1種類の被膜を、スパッタリング法、アーク法およびイオンプレーティング法から選ばれる少なくとも1つの乾式メッキ法により形成することが望ましい。

ステンレス鋼被膜と色調の異なるメッキ被膜の厚みは、通常0.1~1.0  $\mu$ m、好ましくは0.2~0.5  $\mu$ mである。

【0048】

時効硬化処理

本発明で下地メッキ被膜として用いられることがあるニッケル-リン合金メッキ被膜の時効硬化処理は、最外層被膜（白色色調のステンレス鋼被膜またはこの被膜と色調の異なるメッキ被膜）形成と同時にあるいはこの最外層被膜形成後に行なってもよいし、また、ニッケル-リン合金メッキ被膜形成後であってイオンプレーティング法、スパッタリング法もしくはアーク法による最外層被膜形成前に、イオンプレーティング、スパッタリングもしくはアーク装置内で行なうことも



できる。

【0049】

これらの時効硬化処理における処理温度は、通常200～450℃、好ましくは250～430℃、さらに好ましくは300～400℃であり、処理時間は、通常20～60分、好ましくは25～55分、さらに好ましくは30～50分である。

イオンプレーティング法、スパッタリング法もしくはアーク法による最外層被膜の形成条件を、上記時効硬化処理の熱処理条件と一致するように選択すれば、最外層被膜の形成と同時にニッケル-リン合金メッキ被膜の時効硬化処理を施すことができる。

【0050】

また、イオンプレーティング法等の乾式メッキ法による最外層被膜の形成条件として、上記時効硬化処理の熱処理条件の下限値を下回るような条件を選択する場合には、最外層被膜形成後に、時効硬化処理を上記熱処理条件で行なうことになる。

本発明では、最外層被膜の形成と同時にニッケル-リン合金メッキ被膜の時効硬化処理を施すことが生産性の面から好ましい。また、時効硬化処理は、真空状態にして行なうのが好ましい。

【0051】

アモルファスのニッケル-リン合金メッキ被膜に、上記のような時効硬化処理を施すと、ニッケル-リン合金メッキ被膜中のアモルファス（非晶質）が結晶質化され、ニッケル-リン合金メッキ被膜は硬質被膜になる。

【0052】

【発明の効果】

本発明によれば、最外層被膜として安価で長期耐食性に優れる白色色調のステンレス鋼被膜を有する低価格品の装飾品、およびその製造方法を提供することができる。

本発明においては、最外層被膜として、安価なステンレス鋼被膜の他に、ステンレス鋼被膜と色調の異なるメッキ被膜として金などの高価な貴金属からなるメ

ッキ被膜が形成されることがあるが、この貴金属メッキ被膜は装飾品表面の一部に形成されるため、低価格品の装飾品を得ることができる。

【0053】

【実施例】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これら実施例により何ら限定されるものではない。

なお、実施例におけるメッキ被膜の耐食性試験は、下記の方法に従って行なった。

＜メッキ被膜の耐食性試験＞

メッキ被膜の耐食性試験は、JIS H 8502（キャス（CASS）試験）に従って行なった。試験時間は96時間とし、その試験面の耐食性評価は、レイティングナンバ標準図表によってレイティングナンバが9.8以上のとき、合格とした。

【0054】

【実施例1】

まず、タングステンカーバイトを機械加工して得られた腕時計ケース用基材を有機溶剤で洗浄・脱脂した。

次いで、この基材をスパッタリング装置内に取り付け、アルゴン雰囲気中で基材表面をボンバードクリーニングした。

【0055】

次いで、この基材表面に、厚み0.2  $\mu$ mの白色色調を有するステンレス鋼被膜をスパッタリング法（マグネトロンスパッタリング方式）により下記の成膜条件で形成し、腕時計ケースを得た。

また、上記と同様にして、基材表面に、厚み2  $\mu$ mの白色色調を有するステンレス鋼被膜を形成し、腕時計ケースを得た。

＜成膜条件＞

ターゲット：オーステナイト系ステンレス鋼SUS304

スパッタガス：アルゴンガス

成膜圧力：0.2～0.9 Pa

ターゲット電力：1.0～2.0kW

バイアス電圧：Grand～-300V

得られた腕時計ケースについて、メッキ被膜の耐食性試験を上記方法に従って行なった。その結果、レイティングナンバが9.8以上で、合格であった。

【0056】

【実施例2】

まず、黄銅を機械加工して得られた腕時計ケース用基材を有機溶剤で洗浄・脱脂した。

次いで、この基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚さ0.1～0.2μmのニッケルストライクメッキ被膜（フラッシュメッキ）を基材表面に形成し、水洗した。

《ニッケルストライクメッキ》

＜メッキ液の組成＞

塩化ニッケル	180g/l
塩酸	100g/l

＜メッキ条件＞

pH	<1
液温	常温
電流密度(Dk)	3～5A/dm <sup>2</sup>
時間	30～60秒

次いで、このニッケルストライクメッキ被膜を有する腕時計ケース用基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚み2μmのニッケルメッキ被膜をニッケルストライクメッキ被膜表面に形成し、水洗した。

《ニッケルメッキ》

＜メッキ液の組成＞

硫酸ニッケル	250g/l
塩化ニッケル	75g/l
ホウ酸	50g/l

光沢剤（エバラユーザイト社製の光沢剤#61）

0.5 ml/l

<メッキ条件>

pH 3.6~4.0

液温 40~50℃

電流密度(Dk) 3 A/dm<sup>2</sup>

次いで、この基材をスパッタリング装置内に取り付け、アルゴン雰囲気中で基材表面をボンバードクリーニングした。

【0057】

次いで、この基材表面に形成されたニッケルメッキ被膜表面に、厚み0.5 μmの白色色調を有するステンレス鋼被膜をスパッタリング法により下記の成膜条件で形成し、腕時計ケースを得た。

<成膜条件>

ターゲット：オーステナイト系ステンレス鋼SUS304

スパッタガス：アルゴンガス

成膜圧力：0.2~0.9 Pa

ターゲット電力：1.0~2.0 kW

バイアス電圧：Grand~-300 V

得られた腕時計ケースについて、メッキ被膜の耐食性試験を上記方法に従って行なった。その結果、レイティングナンバが9.8以上で、合格であった。

【0058】

【実施例3】

まず、黄銅を機械加工して得られた腕時計バンド用基材を有機溶剤で洗浄・脱脂した。

次いで、この基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚さ0.1~0.2 μmのニッケルストライクメッキ被膜（フラッシュメッキ）を基材表面に形成し、水洗した。

《ニッケルストライクメッキ》

<メッキ液の組成>

塩化ニッケル 180 g/l

塩酸 100 g/l

<メッキ条件>

pH <1

液温 常温

電流密度 (Dk) 3~5 A/dm<sup>2</sup>

時間 30~60秒

次いで、このニッケルストライクメッキ被膜を有する腕時計バンド用基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚み2 μmのニッケルメッキ被膜をニッケルストライクメッキ被膜表面に形成し、水洗した。

《ニッケルメッキ》

<メッキ液の組成>

硫酸ニッケル 250 g/l

塩化ニッケル 75 g/l

ホウ酸 50 g/l

光沢剤 (エバラユージライト社製の光沢剤 #61)

0.5 ml/l

<メッキ条件>

pH 3.6~4.0

液温 40~50℃

電流密度 (Dk) 3 A/dm<sup>2</sup>

次いで、このニッケルメッキ被膜を有する腕時計バンド用基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚さ2 μmのニッケル-リン合金メッキ被膜をニッケルメッキ被膜表面に形成し、水洗した。

《ニッケル-リン合金メッキ》

<メッキ液の組成>

硫酸ニッケル 40~50 g/l

水酸化ニッケル 10~20 g/l

次亜リン酸ナトリウム	3~10 g/l
リン酸	10~20 ml/l
クエン酸ナトリウム	30~50 g/l

<メッキ条件>

pH	2.6~3.2
液温	55℃
電流密度(Dk)	2 A/dm <sup>2</sup>

次いで、このニッケル-リン合金メッキ被膜を有する腕時計バンド用基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚さ0.1~0.2 μmのパラジウム-ニッケル合金メッキ被膜（フラッシュメッキ）をニッケル-リン合金メッキ被膜表面に形成し、水洗、乾燥した。

《パラジウム-ニッケル合金メッキ》

<メッキ液の組成>

パラジウム	7.5 g/l
ニッケル	12.5 g/l

<メッキ条件>

pH	8
液温	32℃
電流密度(Dk)	1.0 A/dm <sup>2</sup>
比重(Be)	12.5
成膜速度	4.2分/1 μm

次いで、この基材をスパッタリング装置内に取り付け、アルゴン雰囲気中で基材表面をボンバードクリーニングした。

【0059】

次いで、この基材表面に形成されたパラジウム-ニッケル合金メッキ被膜表面に、厚み0.5 μmの白色色調を有するステンレス鋼被膜をスパッタリング法により下記の成膜条件で形成した。

<成膜条件>

ターゲット：オーステナイト系ステンレス鋼SUS304

スパッタガス：アルゴンガス

成膜圧力：0.2～0.9 Pa

ターゲット電力：1.0～2.0 kW

バイアス電圧：Grand～-300 V

次いで、この装置内で、上記ニッケル-リン合金メッキ被膜に、250℃、30分の条件で熱処理（時効硬化処理）を施し、腕時計バンドを得た。

【0060】

得られた腕時計バンドの表面硬度（HV；ピッカース硬度計、25 g、保持時間10秒）は、650であった。

また、上記と同様にして、厚み2 μmの白色色調を有するステンレス鋼被膜を形成し、さらに、ニッケル-リン合金メッキ被膜に上記と同じ条件で熱処理を施し、腕時計バンドを得た。

【0061】

得られた腕時計バンドの表面硬度（HV；ピッカース硬度計、25 g、保持時間10秒）は、650であった。

得られた腕時計バンドについて、メッキ被膜の耐食性試験を上記方法に従って行なった。その結果、レイティングナンバが9.8以上で、合格であった。

【0062】

【実施例4】

まず、黄銅を機械加工して得られた腕時計バンド用基材を有機溶剤で洗浄・脱脂した。

次いで、この基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚さ2 μmの銅-錫合金メッキ被膜を基材表面に形成し、水洗した。

《銅-錫合金メッキ》

＜メッキ液の組成＞

銅	15 g/l
錫	15 g/l
亜鉛	1 g/l

シアン化カリウム（フリー） 30±2 g/l

<メッキ条件>

pH 12.7

液温 50℃

電流密度 (Dk) 2 A/dm<sup>2</sup>

成膜速度 3分/1μm

次いで、この銅-錫合金メッキ被膜を有する腕時計バンド用基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚み2μmの銅-錫-パラジウム合金メッキ被膜を銅-錫合金メッキ被膜表面に形成し、水洗した。

<銅-錫-パラジウム合金メッキ>

<メッキ液の組成>

錫酸ナトリウム三水塩 (Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O) 60 g/l  
(Sn換算量26.7 g/l)

シアン化銅 (Cu) 20 g/l  
(Cu換算量14.2 g/l)

シアン化パラジウムカリウム水和物 (K<sub>2</sub>Pd(CN)<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O) 30 g/l  
(Pd換算量9.3 g/l)

アミドスルホン酸 (NH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>H) 10 g/l

シアン化カリウム（フリー） 30 g/l

水酸化カリウム 60 g/l

<メッキ条件>

pH 12.5~13

液温 50~55℃

電流密度 (Dk) 2 A/dm<sup>2</sup>

成膜速度 0.33 μm/分

次いで、この銅-錫-パラジウム合金メッキ被膜を有する腕時計バンド用基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして



厚み0.1~0.2  $\mu\text{m}$ の金ストライクメッキ被膜（フラッシュメッキ）を銅-錫-パラジウム合金メッキ被膜表面に形成し、水洗した。

《金ストライクメッキ》

＜メッキ液の組成＞

金	3~5 g/l
硫酸	10 g/l

＜メッキ条件＞

pH	1<
液温	25℃
電流密度(Dk)	3~5 A/dm <sup>2</sup>
時間	30秒

次いで、この基材をスパッタリング装置内に取り付け、アルゴン雰囲気中で基材表面をボンバードクリーニングした。

【0063】

次いで、この基材表面に形成された金ストライクメッキ被膜表面に、厚み0.5  $\mu\text{m}$ の白色色調を有するステンレス鋼被膜をスパッタリング法により下記の成膜条件で形成し、腕時計バンド得た。

＜成膜条件＞

ターゲット：ニッケルレスのフェライト系ステンレス鋼SUS444  
 スパッタガス：アルゴンガス  
 成膜圧力：0.2~0.9 Pa  
 ターゲット電力：1.0~2.0 kW  
 バイアス電圧：Grand~-300 V

得られた腕時計バンドについて、メッキ被膜の耐食性試験を上記方法に従って行なった。その結果、レイティングナンバが9.8以上で、合格であった。

【0064】

【実施例5】

まず、亜鉛を機械加工して得られた腕時計バンド用基材を有機溶剤で洗浄・脱脂した。

次いで、この時計バンド用基材を、下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚み $8\mu\text{m}$ の銅メッキ被膜をこの基材表面に形成し、水洗した。

《銅メッキ》

＜メッキ液組成＞

ピロリン酸銅	100 g/l
ピロリン酸カリウム	340 g/l
クエン酸アンモニウム	10 g/l
アンモニア	3 g/l

＜メッキ条件＞

pH	8.5
浴温	50℃
電流密度(Dk)	3 A/dm <sup>2</sup>

次いで、この銅メッキ被膜を有する基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚さ $2\mu\text{m}$ の銅-錫合金メッキ被膜を基材表面に形成し、水洗した。

《銅-錫合金メッキ》

＜メッキ液の組成＞

銅	15 g/l
錫	15 g/l
亜鉛	1 g/l
シアン化カリウム(フリー)	$30 \pm 2$ g/l

＜メッキ条件＞

pH	12.7
液温	50℃
電流密度(Dk)	2 A/dm <sup>2</sup>
成膜速度	3分/1 $\mu\text{m}$

次いで、この銅-錫合金メッキ被膜を有する腕時計バンド用基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚み $2\mu\text{m}$ の

銅-錫-パラジウム合金メッキ被膜を銅-錫合金メッキ被膜表面に形成し、水洗した。

《銅-錫-パラジウム合金メッキ》

＜メッキ液の組成＞

錫酸ナトリウム三水塩 ( $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )	60 g/l
(Sn換算量 26.7 g/l)	
シアン化銅 ( $\text{CuCN}$ )	20 g/l
(Cu換算量 14.2 g/l)	
シアン化パラジウムカリウム水和物 ( $\text{K}_2\text{Pd}(\text{CN})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )	30 g/l
(Pd換算量 9.3 g/l)	
アミドスルホン酸 ( $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{H}$ )	10 g/l
シアン化カリウム (フリー)	30 g/l
水酸化カリウム	60 g/l

＜メッキ条件＞

pH	12.5~13
液温	50~55℃
電流密度 (Dk)	2 A/dm <sup>2</sup>
成膜速度	0.33 μm/分

次いで、この銅-錫-パラジウム合金メッキ被膜を有する腕時計バンド用基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚み 0.2 μm のパラジウムストライクメッキ被膜（フラッシュメッキ）を銅-錫-パラジウム合金メッキ被膜表面に形成し、水洗した。

《パラジウムストライクメッキ》

＜メッキ液の組成＞

純パラジウム	1~3 g/l
--------	---------

＜メッキ条件＞

pH	8
液温	32℃

電流密度 (Dk)

3 ~ 5 A / d m<sup>2</sup>

時間

30 秒

次いで、この基材をスパッタリング装置内に取り付け、アルゴン雰囲気中で基材表面をボンバードクリーニングした。

#### 【0065】

次いで、この基材表面に形成されたパラジウムストライクメッキ被膜表面に、厚み1.0 μmの白色色調を有するステンレス鋼被膜をスパッタリング法により下記の成膜条件で形成し、腕時計バンドを得た。

#### <成膜条件>

ターゲット：ニッケルレスのフェライト系ステンレス鋼SUS444

スパッタガス：アルゴンガス

成膜圧力：0.2 ~ 0.9 Pa

ターゲット電力：1.0 ~ 2.0 kW

バイアス電圧：Grand ~ -300 V

得られた腕時計バンドについて、メッキ被膜の耐食性試験を上記方法に従って行なった。その結果、レイティングナンバが9.8以上で、合格であった。

#### 【0066】

#### 【実施例6】

まず、亜鉛合金（組成：Al = 3.5 ~ 4.3 %、Cu = 0.75 ~ 1.25 %、Mg = 0.02 ~ 0.08 %、残部Zn）を機械加工して得られた腕時計ケース用基材を有機溶剤で洗浄・脱脂した。

次いで、この時計ケース用基材を、下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚み8 μmの銅メッキ被膜をこの基材表面に形成し、水洗した。

#### 《銅メッキ》

#### <メッキ液組成>

ピロリン酸銅 100 g / l

ピロリン酸カリウム 340 g / l

クエン酸アンモニウム 10 g / l

アンモニア 3 g/l

<メッキ条件>

pH 8.5

浴温 50℃

電流密度 (Dk) 3 A/dm<sup>2</sup>

次いで、この銅メッキ被膜を有する基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚さ2 μmの銅-錫合金メッキ被膜を基材表面に形成し、水洗した。

《銅-錫合金メッキ》

<メッキ液の組成>

銅 15 g/l

錫 15 g/l

亜鉛 1 g/l

シアン化カリウム (フリー) 30 ± 2 g/l

<メッキ条件>

pH 12.7

液温 50℃

電流密度 (Dk) 2 A/dm<sup>2</sup>

成膜速度 3分/1 μm

次いで、この銅-錫合金メッキ被膜を有する腕時計ケース用基材をイオンプレATING装置内に取り付け、アルゴン雰囲気中で基材表面をボンバードクリーニングした。

【0067】

次いで、この基材表面に形成された銅-錫合金メッキ被膜表面に、厚み0.2 μmの白色色調を有する炭化チタンメッキ被膜をイオンプレATING法（熱陰極法）により下記の成膜条件で形成した。

<成膜条件>

蒸発源：チタン

ガス：C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>とCH<sub>4</sub>とC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>との混合ガス

成膜圧力：0.15～0.65Pa

アノード電圧：40～60V

バイアス電圧：Grand～-200V

フィラメント電流：50A

E/B：10kV、0.25～0.35mA

次いで、この基材表面に形成された炭化チタンメッキ被膜表面に、厚み0.3μmの白色色調を有するステンレス鋼被膜をイオンプレーティング法により下記の成膜条件で形成し、腕時計ケースを得た。

＜成膜条件＞

蒸発源：ニッケルレスのフェライト系ステンレス鋼SUS444

ガス：アルゴンガス

成膜圧力：0.15～0.65Pa

アノード電圧：40～50V

バイアス電圧：Grand～-200V

フィラメント電流：50A

E/B：10kV、0.2～0.3mA

得られた腕時計ケースについて、メッキ被膜の耐食性試験を上記方法に従って行なった。その結果、レイティングナンバが9.8以上で、合格であった。

【0068】

【実施例7】

まず、マグネシウム合金（組成：Al=8.3～11.0%、Zn=0.3～1.0%、Mn=0.13～0.5%、残部Mg）を機械加工して得られたイヤリング用基材を有機溶剤で洗浄・脱脂した。

次いで、このイヤリング用基材を、下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚み8μmの銅メッキ被膜をこの基材表面に形成し、水洗した。

《銅メッキ》

＜メッキ液組成＞

ピロリン酸銅

100g/l

ピロリン酸カリウム	340 g/l
クエン酸アンモニウム	10 g/l
アンモニア	3 g/l

<メッキ条件>

pH	8.5
浴温	50℃
電流密度(Dk)	3 A/dm <sup>2</sup>

次いで、この銅メッキ被膜を有する基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚さ2 μmの銅-錫-パラジウム合金メッキ被膜を基材表面に形成し、水洗した。

《銅-錫-パラジウム合金メッキ》

<メッキ液の組成>

錫酸ナトリウム三水塩 ( $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )	60 g/l
(Sn換算量26.7 g/l)	
シアン化銅 ( $\text{CuCN}$ )	20 g/l
(Cu換算量14.2 g/l)	
シアン化パラジウムカリウム水和物 ( $\text{K}_2\text{Pd}(\text{CN})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )	30 g/l
(Pd換算量9.3 g/l)	
アミドスルホン酸 ( $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{H}$ )	10 g/l
シアン化カリウム (フリー)	30 g/l
水酸化カリウム	60 g/l

<メッキ条件>

pH	12.5~13
液温	50~55℃
電流密度(Dk)	2 A/dm <sup>2</sup>
成膜速度	0.33 μm/分

次いで、この基材をイオンプレーティング装置内に取り付け、アルゴン雰囲気中で基材表面をボンバードクリーニングした。

【0069】

次いで、この基材表面に形成された銅-錫-パラジウム合金メッキ被膜表面に、厚み $1.2\mu\text{m}$ の白色色調を有するステンレス鋼被膜をイオンプレーティング法により下記の成膜条件で形成し、イヤリングを得た。

<成膜条件>

蒸発源：ニッケルレスのフェライト系ステンレス鋼SUS444

ガス：アルゴンガス

成膜圧力： $0.15\sim 0.65\text{Pa}$

アノード電圧： $40\sim 50\text{V}$

バイアス電圧： $\text{Grand}\sim -200\text{V}$

フィラメント電流： $50\text{A}$

$\text{E/B}$ ： $10\text{kV}$ 、 $0.2\sim 0.3\text{mA}$

得られたイヤリングについて、メッキ被膜の耐食性試験を上記方法に従って行なった。その結果、レイティングナンバが9.8以上で、合格であった。

【0070】

【実施例8】

まず、黄銅を機械加工して得られたネックレス用基材を有機溶剤で洗浄・脱脂した。

次いで、この基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚さ $0.1\sim 0.2\mu\text{m}$ のニッケルストライクメッキ被膜（フラッシュメッキ）を基材表面に形成し、水洗した。

《ニッケルストライクメッキ》

<メッキ液の組成>

塩化ニッケル  $180\text{g/l}$

塩酸  $100\text{g/l}$

<メッキ条件>

pH  $1<$

液温 常温

電流密度(Dk)  $3\sim 5\text{A/dm}^2$



時間

30～60秒

次いで、このニッケルストライクメッキ被膜を有する腕時計ケース用基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚み4  $\mu$ mのニッケルメッキ被膜をニッケルストライクメッキ被膜表面に形成し、水洗した。

《ニッケルメッキ》

＜メッキ液の組成＞

硫酸ニッケル	250 g/l
塩化ニッケル	75 g/l
ホウ酸	50 g/l
光沢剤（エバラユーザイト社製の光沢剤 # 61）	0.5 ml/l

＜メッキ条件＞

pH	3.6～4.0
液温	40～50℃
電流密度（Dk）	3 A/dm <sup>2</sup>

次いで、この基材をスパッタリング装置内に取り付け、アルゴン雰囲気中で基材表面をボンバードクリーニングした。

【0071】

次いで、この基材表面に形成されたニッケルメッキ被膜表面に、厚み1.0  $\mu$ mの白色色調を有するステンレス鋼被膜をスパッタリング法により下記の成膜条件で形成した。

＜成膜条件＞

ターゲット：オーステナイト系ステンレス鋼SUS304

スパッタガス：アルゴンガス

成膜圧力：0.2～0.9 Pa

ターゲット電力：1.0～2.0 kW

バイアス電圧：Grand～300 V

次に、ネックレス用基材表面に形成されたステンレス鋼被膜表面の所望の部分

に、エポキシ系樹脂からなる有機マスク剤を印刷して、マスクング層を形成した。

【0072】

次いで、マスクング層を形成したネックレス用基材をイソプロピルアルコールで洗淨した後、スパッタリング装置内に配置し、ネックレス用基材表面に形成されたステンレス鋼被膜の表面、およびマスクング層の表面に、厚み $0.2\mu\text{m}$ の窒化チタン被膜をスパッタリング法により下記の成膜条件で形成した。

＜成膜条件＞

ターゲット：チタン (Ti)

スパッタガス：窒素ガス

成膜圧力： $0.2\sim 0.9\text{Pa}$

ターゲット電力： $1.0\sim 2.0\text{kW}$

バイアス電圧：Grand $\sim -300\text{V}$

次いで、エチルメチルケトン (EMK) に蟻酸および過酸化水素を添加した剥離溶液に浸漬することによりマスクング層を膨潤させ、リフトオフ法により、マスクング層およびその上に形成された窒化チタン被膜を剥離し、白色色調を有するステンレス鋼被膜と金色色調を有する窒化チタン被膜とからなるツートーンの最外層被膜 (仕上げメッキ被膜) が形成されたネックレスを得た。

【0073】

得られたネックレスについて、メッキ被膜の耐食性試験を上記方法に従って行なった。その結果、レイティングナンバが9.8以上で、合格であった。

【0074】

【実施例9】

まず、黄銅を機械加工して得られた腕時計バンド用基材を有機溶剤で洗淨・脱脂した。

次いで、この基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚さ $0.1\sim 0.2\mu\text{m}$ のニッケルストライクメッキ被膜 (フラッシュメッキ) を基材表面に形成し、水洗した。

《ニッケルストライクメッキ》

<メッキ液の組成>

塩化ニッケル	180 g/l
塩酸	100 g/l
光沢剤 (エバラユーザライト社製の光沢剤 #61)	0.5 ml/l

<メッキ条件>

pH	<1
液温	常温
電流密度 (Dk)	3~5 A/dm <sup>2</sup>
時間	30~60 秒

次いで、このニッケルストライクメッキ被膜を有する腕時計バンド用基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚み 2 μm のニッケルメッキ被膜をニッケルストライクメッキ被膜表面に形成し、水洗した。

《ニッケルメッキ》

<メッキ液の組成>

硫酸ニッケル	250 g/l
塩化ニッケル	75 g/l
ホウ酸	50 g/l
光沢剤 (エバラユーザライト社製の光沢剤 #61)	0.5 ml/l

<メッキ条件>

pH	3.6~4.0
液温	40~50℃
電流密度 (Dk)	3 A/dm <sup>2</sup>

次いで、このニッケルメッキ被膜を有する腕時計バンド用基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚さ 2 μm のニッケル-リン合金メッキ被膜をニッケルメッキ被膜表面に形成し、水洗した。

《ニッケル-リン合金メッキ》

<メッキ液の組成>

硫酸ニッケル	40～50 g/l
水酸化ニッケル	10～20 g/l
次亜リン酸ナトリウム	3～10 g/l
リン酸	10～20 ml/l
クエン酸ナトリウム	30～50 g/l

<メッキ条件>

pH	2.6～3.2
液温	55℃
電流密度 (Dk)	2 A/dm <sup>2</sup>

次いで、このニッケル-リン合金メッキ被膜を有する腕時計バンド用基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚さ0.1～0.2 μmのパラジウム-ニッケル合金メッキ被膜（フラッシュメッキ）をニッケル-リン合金メッキ被膜表面に形成し、水洗、乾燥した。

《パラジウム-ニッケル合金メッキ》

<メッキ液の組成>

パラジウム	7.5 g/l
ニッケル	12.5 g/l

<メッキ条件>

pH	8
液温	32℃
電流密度 (Dk)	1.0 A/dm <sup>2</sup>
比重 (Be)	12.5
成膜速度	4.2分/1 μm

次いで、この基材をスパッタリング装置内に取り付け、アルゴン雰囲気中で基材表面をボンバードクリーニングした。

【0075】

次いで、この基材表面に形成されたパラジウム-ニッケル合金メッキ被膜表面に、厚み0.2～0.5 μmのチタンメッキ被膜をスパッタリング法により下記

の成膜条件で形成した。

<成膜条件>

ターゲット：チタン

スパッタガス：アルゴンガス

成膜圧力：0.2～0.9 Pa

ターゲット電力：1.0～2.0 kW

バイアス電圧：Grand～-300 V

次いで、この基材表面に形成されたチタンメッキ被膜表面に、厚み0.4  $\mu$ mの炭化チタンメッキ被膜をスパッタリング法により下記の成膜条件で形成した。

<成膜条件>

ターゲット：チタン

スパッタガス： $C_2H_4$ と $CH_4$ と $C_6H_6$ との混合ガス

成膜圧力：0.2～0.9 Pa

ターゲット電力：1.0～2.0 kW

バイアス電圧：Grand～-300 V

次いで、この基材表面に形成された炭化チタンメッキ被膜表面に、厚み0.3  $\mu$ mの白色色調を有するステンレス鋼被膜をスパッタリング法により下記の成膜条件で形成し、腕時計バンドを得た。

<成膜条件>

ターゲット：オーステナイト系ステンレス鋼SUS304

スパッタガス：アルゴンガス

成膜圧力：0.2～0.9 Pa

ターゲット電力：1.0～2.0 kW

バイアス電圧：Grand～-300 V

得られた腕時計バンドについて、メッキ被膜の耐食性試験を上記方法に従って行なった。その結果、レイティングナンバが9.8以上で、合格であった。

【0076】

【実施例10】

実施例9において、チタンメッキ被膜、炭化チタンメッキ被膜およびステンレ

ス鋼被膜の形成方法としてスパッタリング法の代わりにアーク法を用いた以外は、実施例9と同様にして、チタンメッキ被膜、炭化チタンメッキ被膜および厚み $0.3\mu\text{m}$ の白色色調を有するステンレス鋼被膜を形成し、腕時計バンドを得た。これらのアーク法の成膜条件は下記の通りであった。

<チタンメッキ被膜の成膜条件>

ターゲット：チタン

ガス：アルゴンガス

成膜圧力： $1.0\sim 3.0\text{Pa}$

ターゲット電流： $80\sim 100\text{A}$

バイアス電圧： $-50\sim -200\text{V}$

<炭化チタンメッキ被膜の成膜条件>

ターゲット：チタン

ガス： $\text{CH}_4$  と  $\text{C}_2\text{H}_4$  と  $\text{C}_6\text{H}_6$  との混合ガス

成膜圧力： $1.0\sim 3.0\text{Pa}$

ターゲット電流： $80\sim 100\text{A}$

バイアス電圧： $-50\sim -200\text{V}$

<ステンレス鋼被膜の成膜条件>

ターゲット：オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304

ガス：アルゴンガス

成膜圧力： $1.0\sim 3.0\text{Pa}$

ターゲット電流： $80\sim 100\text{A}$

バイアス電圧： $-50\sim -200\text{V}$

得られた腕時計バンドについて、メッキ被膜の耐食性試験を上記方法に従って行なった。その結果、レイティングナンバが9.8以上で、合格であった。

【0077】

【実施例11】

実施例9において、チタンメッキ被膜、炭化チタンメッキ被膜およびステンレス鋼被膜の形成方法としてスパッタリング法の代わりにイオンブレーティング法を用いた以外は、実施例9と同様にして、チタンメッキ被膜、炭化チタンメッキ

被膜および厚み0.3  $\mu$ mの白色色調を有するステンレス鋼被膜を形成し、腕時計バンドを得た。これらのイオンプレーティング法の成膜条件は下記の通りであった。

<チタンメッキ被膜の成膜条件>

蒸発源：チタン

ガス：アルゴンガス

成膜圧力：0.15～0.65 Pa

アノード電圧：40～50 V

バイアス電圧：Grand～-200 V

フィラメント電流：50 A

E/B：10 kV、0.25～0.35 mA

<炭化チタンメッキ被膜の成膜条件>

蒸発源：チタン

ガス： $\text{CH}_4$  と  $\text{C}_2\text{H}_4$  と  $\text{C}_6\text{H}_6$  との混合ガス

成膜圧力：0.15～0.65 Pa

アノード電圧：40～50 V

バイアス電圧：Grand～-200 V

フィラメント電流：50 A

E/B：10 kV、0.25～0.35 mA

<ステンレス鋼被膜の成膜条件>

蒸発源：オーステナイト系ステンレス鋼SUS304

ガス：アルゴンガス

成膜圧力：0.15～0.65 Pa

アノード電圧：40～50 V

バイアス電圧：Grand～-200 V

フィラメント電流：50 A

E/B：10 kV、0.2～0.3 mA

得られた腕時計バンドについて、メッキ被膜の耐食性試験を上記方法に従って行なった。その結果、レイティングナンバが9.8以上で、合格であった。

【0078】

【実施例12】

まず、黄銅を機械加工して得られた腕時計ケース用基材を有機溶剤で洗浄・脱脂した。

次いで、この基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚さ0.1~0.2 $\mu$ mのニッケルストライクメッキ被膜（フラッシュメッキ）を基材表面に形成し、水洗した。

《ニッケルストライクメッキ》

＜メッキ液の組成＞

塩化ニッケル	180g/l
塩酸	100g/l

＜メッキ条件＞

pH	<1
液温	常温
電流密度(Dk)	3~5A/dm <sup>2</sup>
時間	30~60秒

次いで、このニッケルストライクメッキ被膜を有する腕時計ケース用基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚み2 $\mu$ mのニッケルメッキ被膜をニッケルストライクメッキ被膜表面に形成し、水洗した。

《ニッケルメッキ》

＜メッキ液の組成＞

硫酸ニッケル	250g/l
塩化ニッケル	75g/l
ホウ酸	50g/l
光沢剤（エパラユーザイト社製の光沢剤#61）	0.5ml/l

＜メッキ条件＞

pH	3.6~4.0
----	---------



液温 40～50℃

電流密度 (Dk) 3 A/dm<sup>2</sup>

次いで、このニッケルメッキ被膜を有する腕時計ケース用基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚さ2μmのニッケル-リン合金メッキ被膜をニッケルメッキ被膜表面に形成し、水洗した。

《ニッケル-リン合金メッキ》

＜メッキ液の組成＞

硫酸ニッケル	40～50 g/l
水酸化ニッケル	10～20 g/l
次亜リン酸ナトリウム	3～10 g/l
リン酸	10～40 ml/l
クエン酸ナトリウム	30～50 g/l

＜メッキ条件＞

pH	2.6～3.2
液温	55℃
電流密度 (Dk)	2 A/dm <sup>2</sup>

次いで、このニッケル-リン合金メッキ被膜を有する腕時計ケース用基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚さ0.1～0.2μmのパラジウム-ニッケル合金メッキ被膜（フラッシュメッキ）をニッケル-リン合金メッキ被膜表面に形成し、水洗、乾燥した。

《パラジウム-ニッケル合金メッキ》

＜メッキ液の組成＞

パラジウム	7.5 g/l
ニッケル	12.5 g/l

＜メッキ条件＞

pH	8
液温	32℃
電流密度 (Dk)	1.0 A/dm <sup>2</sup>
比重 (Be)	12.5

成膜速度

4. 2分/1 $\mu$ m

次いで、この基材をスパッタリング装置内に取り付け、アルゴン雰囲気中で基材表面をボンバードクリーニングした。

【0079】

次いで、この基材表面に形成されたパラジウム-ニッケル合金メッキ被膜表面に、厚み0.2~0.5 $\mu$ mのチタンメッキ被膜をスパッタリング法により下記の成膜条件で形成した。

<成膜条件>

ターゲット：チタン

スパッタガス：アルゴンガス

成膜圧力：0.2~0.9Pa

ターゲット電力：1.0~2.0kW

バイアス電圧：Grand~-300V

次いで、この基材表面に形成されたチタンメッキ被膜表面に、厚み0.3 $\mu$ mの白色色調を有するステンレス鋼被膜をスパッタリング法により下記の成膜条件で形成し、腕時計ケースを得た。

<成膜条件>

ターゲット：オーステナイト系ステンレス鋼SUS304

スパッタガス：アルゴンガス

成膜圧力：0.2~0.9Pa

ターゲット電力：1.0~2.0kW

バイアス電圧：Grand~-300V

得られた腕時計ケースについて、メッキ被膜の耐食性試験を上記方法に従って行なった。その結果、レイティングナンバが9.8以上で、合格であった。

【0080】

【実施例13】

実施例12において、チタンメッキ被膜およびステンレス鋼被膜の形成方法としてスパッタリング法の代わりにアーク法を用いた以外は、実施例12と同様にして、チタンメッキ被膜および厚み0.3 $\mu$ mの白色色調を有するステンレス鋼

被膜を形成し、腕時計ケースを得た。これらのアーク法の成膜条件は下記の通りであった。

＜チタンメッキ被膜の成膜条件＞

ターゲット：チタン

ガス：アルゴンガス

成膜圧力：1.0～3.0 Pa

ターゲット電流：80～100 A

バイアス電圧：-50～-200 V

＜ステンレス鋼被膜の成膜条件＞

ターゲット：オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304

ガス：アルゴンガス

成膜圧力：1.0～3.0 Pa

ターゲット電流：80～100 A

バイアス電圧：-50～-200 V

得られた腕時計ケースについて、メッキ被膜の耐食性試験を上記方法に従って行なった。その結果、レイティングナンバが9.8以上で、合格であった。

【0081】

【実施例14】

実施例12において、チタンメッキ被膜およびステンレス鋼被膜の形成方法としてスパッタリング法の代わりにイオンプレーティング法を用いた以外は、実施例12と同様にして、チタンメッキ被膜および厚み0.3  $\mu$ mの白色色調を有するステンレス鋼被膜を形成し、腕時計ケースを得た。これらのイオンプレーティング法の成膜条件は下記の通りであった。

＜チタンメッキ被膜の成膜条件＞

蒸発源：チタン

ガス：アルゴンガス

成膜圧力：0.15～0.65 Pa

アノード電圧：40～60 V

バイアス電圧：Grand～-200 V

フィラメント電流：50A

E/B：10kV、0.25～0.35mA

<ステンレス鋼被膜の成膜条件>

蒸発源：オーステナイト系ステンレス鋼SUS304

ガス：アルゴンガス

成膜圧力：0.15～0.65Pa

アノード電圧：40～50V

バイアス電圧：Grand～-200V

フィラメント電流：50A

E/B：10kV、0.2～0.3mA

得られた腕時計ケースについて、メッキ被膜の耐食性試験を上記方法に従って行なった。その結果、レイティングナンバが9.8以上で、合格であった。

【0082】

【実施例15】

まず、亜鉛を機械加工して得られた腕時計バンド用基材を有機溶剤で洗浄・脱脂した。

次いで、この時計バンド用基材を、下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚み2 $\mu$ mの銅-錫合金メッキ被膜をこの基材表面に形成し、水洗した。

《銅-錫合金メッキ》

<メッキ液の組成>

銅	15g/l
錫	15g/l
亜鉛	1g/l
シアン化カリウム(フリー)	30 $\pm$ 2g/l

<メッキ条件>

pH	12.7
液温	50℃
電流密度(Dk)	2A/dm <sup>2</sup>

成膜速度

3分/1 $\mu$ m

次いで、この銅-錫合金メッキ被膜を有する腕時計バンド用基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚み2 $\mu$ mの銅-錫-パラジウム合金メッキ被膜を銅-錫合金メッキ被膜表面に形成し、水洗した。

## 《銅-錫-パラジウム合金メッキ》

## &lt;メッキ液の組成&gt;

錫酸ナトリウム三水塩 ( $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )      60g/l  
(Sn換算量26.7g/l)

シアン化銅      20g/l  
(Cu換算量14.2g/l)

シアン化パラジウムカリウム水和物 ( $\text{K}_2\text{Pd}(\text{CN})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )  
30g/l  
(Pd換算量9.3g/l)

アミドスルホン酸 ( $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{H}$ )      10g/l

シアン化カリウム (フリー)      30g/l

水酸化カリウム      60g/l

## &lt;メッキ条件&gt;

pH      12.5~13

液温      50~55℃

電流密度 (Dk)      2A/dm<sup>2</sup>

成膜速度      0.33 $\mu$ m/分

次いで、この銅-錫-パラジウム合金メッキ被膜を有する腕時計バンド用基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚み0.2 $\mu$ mのパラジウムストライクメッキ被膜 (フラッシュメッキ) を銅-錫-パラジウム合金メッキ被膜表面に形成し、水洗した。

## 《パラジウムストライクメッキ》

## &lt;メッキ液の組成&gt;

純パラジウム      1~3g/l

<メッキ条件>

pH	8
液温	32℃
電流密度(Dk)	3~5 A/dm <sup>2</sup>
時間	30秒

次いで、この基材をスパッタリング装置内に取り付け、アルゴン雰囲気中で基材表面をボンバードクリーニングした。

【0083】

次いで、この基材表面に形成されたパラジウムストライクメッキ被膜表面に、厚み0.2~0.5 μmのチタンメッキ被膜をスパッタリング法により下記の成膜条件で形成した。

<成膜条件>

ターゲット：チタン  
スパッタガス：アルゴンガス  
成膜圧力：0.2~0.9 Pa  
ターゲット電力：1.0~2.0 kW  
バイアス電圧：Grand~-300 V

次いで、この基材表面に形成されたチタンメッキ被膜表面に、厚み0.4 μmの炭化チタンメッキ被膜をスパッタリング法により下記の成膜条件で形成した。

<成膜条件>

ターゲット：チタン  
スパッタガス：C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>とCH<sub>4</sub>とC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>との混合ガス  
成膜圧力：0.2~0.9 Pa  
ターゲット電力：1.0~2.0 kW  
バイアス電圧：Grand~-300 V

次いで、この基材表面に形成された炭化チタンメッキ被膜表面に、厚み0.5 μmの白色色調を有するステンレス鋼被膜をスパッタリング法により下記の成膜条件で形成し、腕時計バンドを得た。

<成膜条件>

ターゲット：ニッケルレスのフェライト系ステンレス鋼SUS444

スパッタガス：アルゴンガス

成膜圧力：0.2～0.9Pa

ターゲット電力：1.0～2.0kW

バイアス電圧：Grand～-300V

得られた腕時計バンドについて、メッキ被膜の耐食性試験を上記方法に従って行なった。その結果、レイティングナンバが9.8以上で、合格であった。

【0084】

【実施例16】

実施例15において、チタンメッキ被膜、炭化チタンメッキ被膜および白色色調を有するステンレス鋼被膜の形成方法としてスパッタリング法の代わりにアーク法を用いた以外は、実施例15と同様にして、チタンメッキ被膜、炭化チタンメッキ被膜および厚み0.5μmの白色色調を有するステンレス鋼被膜を形成し、腕時計バンドを得た。これらのアーク法の成膜条件は下記の通りであった。

<チタンメッキ被膜の成膜条件>

ターゲット：チタン

ガス：アルゴンガス

成膜圧力：1.0～3.0Pa

ターゲット電流：80～100A

バイアス電圧：-50～-200V

<炭化チタンメッキ被膜の成膜条件>

ターゲット：チタン

ガス： $C_2H_4$ と $CH_4$ と $C_6H_6$ との混合ガス

成膜圧力：1.0～3.0Pa

ターゲット電流：80～100A

バイアス電圧：-50～-200V

<ステンレス鋼被膜の成膜条件>

ターゲット：ニッケルレスのフェライト系ステンレス鋼SUS444

ガス：アルゴンガス

成膜圧力：1.0～3.0 Pa

ターゲット電流：80～100 A

バイアス電圧：-50～-200 V

得られた腕時計バンドについて、メッキ被膜の耐食性試験を上記方法に従って行なった。その結果、レイティングナンバが9.8以上で、合格であった。

【0085】

【実施例17】

実施例15において、チタンメッキ被膜、炭化チタンメッキ被膜およびステンレス鋼被膜の形成方法としてスパッタリング法の代わりにイオンプレーティング法を用いた以外は、実施例15と同様にして、チタンメッキ被膜、炭化チタンメッキ被膜および厚み0.5 μmの白色色調を有するステンレス鋼被膜を形成し、腕時計バンドを得た。これらのイオンプレーティング法の成膜条件は下記の通りであった。

＜チタンメッキ被膜の成膜条件＞

蒸発源：チタン

ガス：アルゴンガス

成膜圧力：0.15～0.65 Pa

アノード電圧：40～60 V

バイアス電圧：Grand～-200 V

フィラメント電流：50 A

E/B：10 kV、0.25～0.35 mA

＜炭化チタンメッキ被膜の成膜条件＞

蒸発源：チタン

ガス： $C_2H_4$ と $CH_4$ と $C_6H_6$ との混合ガス

成膜圧力：0.15～0.65 Pa

アノード電圧：40～60 V

バイアス電圧：Grand～-200 V

フィラメント電流：50 A

E/B：10 kV、0.25～0.35 mA



<ステンレス鋼被膜の成膜条件>

蒸発源：ニッケルレスのフェライト系ステンレス鋼SUS444

ガス：アルゴンガス

成膜圧力：0.15～0.65Pa

アノード電圧：40～50V

バイアス電圧：Grand～-200V

フィラメント電流：50A

E/B：10kV、0.2～0.3mA

得られた腕時計バンドについて、メッキ被膜の耐食性試験を上記方法に従って行なった。その結果、レイティングナンバが9.8以上で、合格であった。

【0086】

【実施例18】

まず、亜鉛を機械加工して得られた腕時計ケース用基材を有機溶剤で洗浄・脱脂した。

次いで、この時計ケース用基材を、下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚み2μmの銅-錫合金メッキ被膜をこの基材表面に形成し、水洗した。

《銅-錫合金メッキ》

<メッキ液の組成>

銅	15g/l
錫	15g/l
亜鉛	1g/l
シアン化カリウム（フリー）	30±2g/l

<メッキ条件>

pH	12.7
液温	50℃
電流密度（Dk）	2A/dm <sup>2</sup>
成膜速度	3分/1μm

次いで、この銅-錫合金メッキ被膜を有する腕時計ケース用基材を下記の組成

を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚み2  $\mu\text{m}$ の銅-錫-パラジウム合金メッキ被膜を銅-錫合金メッキ被膜表面に形成し、水洗した。

《銅-錫-パラジウム合金メッキ》

＜メッキ液の組成＞

錫酸ナトリウム三水塩 ( $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )	60 g/l
(Sn換算量26.7 g/l)	
シアン化銅	20 g/l
(Cu換算量14.2 g/l)	
シアン化パラジウムカリウム水和物 ( $\text{K}_2\text{Pd}(\text{CN})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )	30 g/l
(Pd換算量9.3 g/l)	
アミドスルホン酸 ( $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{H}$ )	10 g/l
シアン化カリウム (フリー)	30 g/l
水酸化カリウム	60 g/l

＜メッキ条件＞

pH	12.5~13
液温	50~55℃
電流密度 (Dk)	2 A/dm <sup>2</sup>
成膜速度	0.33 $\mu\text{m}$ /分

次いで、この銅-錫-パラジウム合金メッキ被膜を有する腕時計ケース用基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚み0.1~0.2  $\mu\text{m}$ の金ストライクメッキ被膜（フラッシュメッキ）を銅-錫-パラジウム合金メッキ被膜表面に形成し、水洗した。

《金ストライクメッキ》

＜メッキ液の組成＞

金	3~5 g/l
硫酸	10 g/l

＜メッキ条件＞

pH	1<
液温	20~35℃
電流密度(Dk)	3~5A/dm <sup>2</sup>
時間	30秒

次いで、この基材をスパッタリング装置内に取り付け、アルゴン雰囲気中で基材表面をボンバードクリーニングした。

【0087】

次いで、この基材表面に形成された金ストライクメッキ被膜表面に、厚み0.2~0.5μmのチタンメッキ被膜をスパッタリング法により下記の成膜条件で形成した。

<成膜条件>

ターゲット：チタン

スパッタガス：アルゴンガス

成膜圧力：0.2~0.9Pa

ターゲット電力：1.0~2.0kW

バイアス電圧：Grand~-300V

次いで、この基材表面に形成されたチタンメッキ被膜表面に、厚み0.3μmの白色色調を有するステンレス鋼被膜をスパッタリング法により下記の成膜条件で形成し、腕時計ケースを得た。

<成膜条件>

ターゲット：ニッケルレスのフェライト系ステンレス鋼SUS444

スパッタガス：アルゴンガス

成膜圧力：0.2~0.9Pa

ターゲット電力：1.0~2.0kW

バイアス電圧：Grand~-300V

得られた腕時計ケースについて、メッキ被膜の耐食性試験を上記方法に従って行なった。その結果、レイティングナンバが9.8以上で、合格であった。

【0088】

【実施例19】

実施例18において、チタンメッキ被膜およびステンレス鋼被膜の形成方法としてスパッタリング法の代わりにアーク法を用いた以外は、実施例18と同様にして、チタンメッキ被膜および厚み0.3  $\mu\text{m}$ の白色色調を有するステンレス鋼被膜を形成し、腕時計ケースを得た。これらのアーク法の成膜条件は下記の通りであった。

<チタン被膜の成膜条件>

ターゲット：チタン

ガス：アルゴンガス

成膜圧力：1.0～3.0 Pa

ターゲット電流：80～100 A

バイアス電圧：-50～-200 V

<ステンレス鋼被膜の成膜条件>

ターゲット：ニッケルレスのフェライト系ステンレス鋼SUS444

ガス：アルゴンガス

成膜圧力：1.0～3.0 Pa

ターゲット電流：80～100 A

バイアス電圧：-50～-200 V

得られた腕時計ケースについて、メッキ被膜の耐食性試験を上記方法に従って行なった。その結果、レイティングナンバが9.8以上で、合格であった。

【0089】

【実施例20】

実施例18において、チタンメッキ被膜およびステンレス鋼被膜の形成方法としてスパッタリング法の代わりにイオンプレーティング法を用いた以外は、実施例12と同様にして、チタンメッキ被膜および厚み0.3  $\mu\text{m}$ の白色色調を有するステンレス鋼被膜を形成し、腕時計ケースを得た。これらのイオンプレーティング法の成膜条件は下記の通りであった。

<チタンメッキ被膜の成膜条件>

蒸発源：チタン

ガス：アルゴンガス

成膜圧力：0.15～0.65 Pa

アノード電圧：40～60 V

バイアス電圧：Grand～-200 V

フィラメント電流：50 A

E/B：10 kV、0.25～0.35 mA

＜ステンレス鋼被膜の成膜条件＞

蒸発源：ニッケルレスのフェライト系ステンレス鋼 SUS 444

ガス：アルゴンガス

成膜圧力：0.15～0.65 Pa

アノード電圧：40～50 V

バイアス電圧：Grand～-200 V

フィラメント電流：50 A

E/B：10 kV、0.2～0.3 mA

得られた腕時計ケースについて、メッキ被膜の耐食性試験を上記方法に従って行なった。その結果、レイティングナンバが9.8以上で、合格であった。

【0090】

なお、上記実施例1～20で得られた装飾品（本発明品）について、スガ試験機（株）製の摩耗試験機〔商品名 NUS-ISO-2〕を用い、下記の方法に従って耐摩耗試験を行ない、耐摩耗性を評価した。

また、実施例1～20で得られた装飾品の耐摩耗性の評価を判定するために、従来品で市場でクレームの発生していない装飾品として、研磨仕上げして得られた表面粗さ（Ra）が0.05～0.5 μmであり、かつ、厚みが1 mmである黄銅基材上に、下地メッキ被膜として厚み3 μmのニッケルメッキ被膜と厚み1 μmのパラジウム-ニッケル合金メッキ被膜をこの順に形成し、仕上げメッキ被膜として厚み0.8 μmの金-ニッケル合金メッキ被膜と厚み0.2 μmの金-鉄合金メッキ被膜をこの順に形成したもの（以下、HGPと略す）を用いた。

【0091】

その結果を第1表に示す。この摩耗試験の結果、実施例1～20で得られた装飾品は、いずれも摩耗回数200回でも下地メッキが露出しなかった。

# ＜耐摩耗試験＞

図 1 に示すように、被膜形成した試験片 1 をその被膜形成面側を下向きにして、試験片押さえ板 2 と試験片押さえネジ 3 とによって、試験片取付台 4 の開口部に固定する。そして、摩耗輪 5 に研磨紙（図示せず）を貼り付ける。この摩耗輪 5 に、図示しない天秤機構によって研磨紙を試験片 1 に押しつけるような上向きの荷重を加える。

## 【 0 0 9 2 】

そして、試験片取付台 4 を、図示しないモータの回転運動を往復運動に変換する機構によって往復運動させ、さらに摩耗輪 5 を試験片取付台 4 の 1 往復ごとに角度 0. 9° ずつ矢印方向に回転させる。その回転によって、試験片 1 を摩耗輪 5 に貼り付けられた研磨紙の摩耗していない新しい領域に常に接触することになる。試験片取付台 4 の往復回数は自動設定することができ、設定した回数で摩耗試験機は自動停止する。

## 【 0 0 9 3 】

さらに、摩耗輪 5 に貼り付ける研磨紙としては、ラッピングフィルム（フィルム表面に粒子径 0. 5  $\mu$ m の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  粒子があるもの）を用い、この研磨紙と試験片 1 との接触荷重は 5 0 0 g とし、試験片取付台 4 の往復運動回数は 2 0 0 回を条件として、摩耗試験を行なった。摩耗試験において試験片 1 の下地メッキが露出した時点を終点とする。

## 【 0 0 9 4 】

本発明における耐摩耗性の合否の判定基準は、従来品で市場でクレームの発生していない HGP の耐摩耗性レベルと比較して、本発明品が同等か、あるいはそれ以上の耐摩耗性であるかで合格、不合格を判定することとした。

## 【 0 0 9 5 】

【表1】

第1表

	下地メッキ被膜が露出した試験片の数		耐摩耗性の合否
	摩 耗 回 数		
	200～250回	251～300回	
実施例1	1	4	合 格
実施例2	0	5	合 格
実施例3	0	5	合 格
実施例4	0	5	合 格
実施例5	0	5	合 格
実施例6	1	4	合 格
実施例7	0	5	合 格
実施例8	0	5	合 格
実施例9	0	5	合 格
実施例10	0	5	合 格
実施例11	0	5	合 格
実施例12	0	5	合 格
実施例13	0	5	合 格
実施例14	0	5	合 格
実施例15	0	5	合 格
実施例16	0	5	合 格
実施例17	0	5	合 格
実施例18	1	4	合 格
実施例19	0	5	合 格
実施例20	1	4	合 格
参照品 (HGP)	2	3	—

(註) サンプル数=5

【図面の簡単な説明】

【図1】

図1は、耐摩耗性試験の方法を説明するための摩耗試験機の模式平面図である

特2000-192077

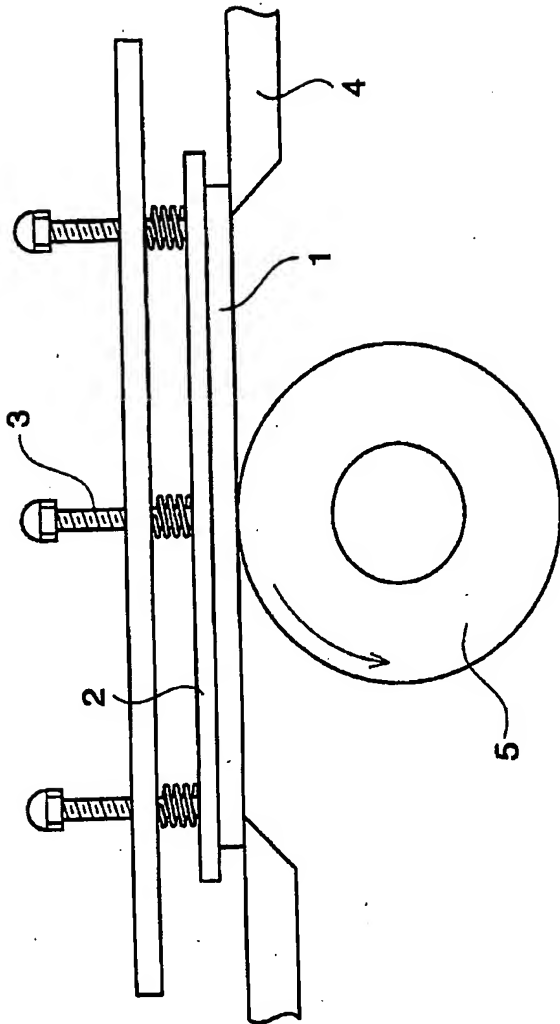
【符号の説明】

- 1・・・試験片
- 2・・・試験片押さえ板
- 3・・・試験片押さえネジ
- 4・・・試験片取付台
- 5・・・摩耗輪



【書類名】 図面

【図1】



【書類名】 要 約 書

【要約】

【解決手段】本発明の白色被膜を有する装飾品は、金属基材と、該基材表面の少なくとも一部に乾式メッキ法により形成された白色色調のステンレス鋼被膜とからなる。また他の装飾品は、非鉄金属基材と、該基材表面に形成された下地メッキ被膜と、該被膜表面の少なくとも一部に乾式メッキ法により形成された白色色調のステンレス鋼被膜とからなる。本発明の白色被膜を有する装飾品の製造方法は、金属の機械加工による基材形成工程と、該基材表面の洗浄・脱脂工程と、該基材の乾式メッキ装置内でのボンバードクリーニング工程と、該基材表面への乾式メッキ方法による白色色調のステンレス鋼被膜形成工程とを含むことを特徴とする。また他の製造方法は、非鉄金属の機械加工による基材形成工程と、該基材表面の洗浄・脱脂工程と、該基材表面への湿式または乾式メッキ法による下地メッキ被膜形成工程と、該被膜の乾式メッキ装置内でのボンバードクリーニング工程と、該被膜表面への乾式メッキ法による白色色調のステンレス鋼被膜形成工程とを含むことを特徴とする。

【効果】本発明によれば、最外層被膜として安価で長期耐食性に優れる白色色調のステンレス鋼被膜を有する低価格品の装飾品、およびその製造方法を提供することができる。

【選択図】 なし

特 2000-192077

【書類名】 手続補正書  
【提出日】 平成12年 8月14日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【事件の表示】  
    【出願番号】 特願2000-192077  
【補正をする者】  
    【識別番号】 000001960  
    【氏名又は名称】 シチズン時計株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100081994  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 鈴木 俊一郎  
【手続補正 1】  
    【補正対象書類名】 特許願  
    【補正対象項目名】 代理権を証明する書面  
    【補正方法】 追加  
    【補正の内容】  
        【提出物件の目録】  
            【物件名】 委任状 1

特2000-192077

(B)20001560001  


## 委任状

平成12年8月7日

私儀、識別番号 100081994 弁理士 鈴木 俊一郎 氏  
識別番号 100103218 弁理士 牧 村 浩 次 氏  
識別番号 100107043 弁理士 高 畑 ちより 氏  
識別番号 100110917 弁理士 鈴木 亨 氏  
を以って代理人として下記事項を委任します。

1. 特 許 出 願 (特願2000-192077 号) に関する手続
1. 号に基づく特許法第41条第1項又は実用新案法第8条第1項の規定による優先権の主張及びその取下げ
1. 上記出願に基づく特許法第41条第1項又は実用新案法第8条第1項の規定による優先権の主張及びその取下げ
1. 号に関する出願の変更
1. 上記出願に関する出願の変更、出願の放棄及び出願の取下げ
1. 上記出願に関する拒絶査定に対する審判の請求及びその取下げ
1. 上記出願に関する補正却下の決定に対する審判の請求及びその取下げ
1. 上記出願に係る特許権、実用新案権、意匠権、商標権又は防護標章登録に基づく権利及びこれらに関する権利に関する手続並びにこれらの権利の放棄
1. 上記出願に関する特許法第64条の2第1項の規定による出願公開の請求
1. 上記出願に係る特許に対する特許異議の申立て、実用新案登録又は商標(防護標章)登録に対する登録異議の申立てに関する手続
1. 上記出願に係る特許、特許権の存続期間の延長登録、実用新案登録、意匠登録、商標登録、防護標章登録又は商標(防護標章)更新登録に対する無効審判の請求に関する手続
1. 上記出願に係る特許権及び実用新案権に関する訂正の審判の請求及びその取下げ
1. 上記出願に係る商標登録に対する取消しの審判の請求に関する手続
1. 上記各項の手続に関する請求の取下げ、申請の取下げ又は中立での取下げ
1. 上記各項に関し行政不服審査法に基づく諸手続をなすこと
1. 上記各項の手続を処理するため、復代理人を選任及び解任すること



住所(居所)

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

氏名(名称) シチズン時計株式会社

代表取締役社長 春 田 博



特2000-192077

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-192077
受付番号	20001560001
書類名	手続補正書
担当官	角田 芳生 1918
作成日	平成12年 9月26日

<認定情報・付加情報>

【提出された物件の記事】

【提出物件名】 委任状（代理権を証明する書面） 1

次頁無

特2000-192077

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001960]

1. 変更年月日 1990年 8月23日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号  
氏 名 シチズン時計株式会社
2. 変更年月日 2001年 3月 1日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都西東京市田無町六丁目1番12号  
氏 名 シチズン時計株式会社